



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 08 894 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**A 61 K 7/40**

②① Aktenzeichen: 100 08 894.5  
②② Anmeldetag: 25. 2. 2000  
④③ Offenlegungstag: 30. 8. 2001

DE 100 08 894 A 1

⑦① Anmelder:  
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

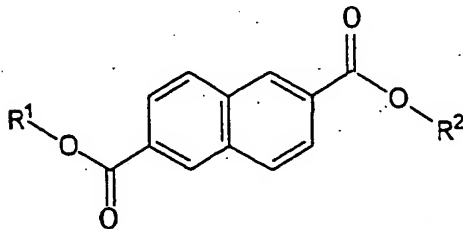
⑦② Erfinder:  
Gers-Barlag, Heinrich, Dr., 25495 Kummerfeld, DE;  
Wendel, Volker, Dr., 20255 Hamburg, DE; Grundt,  
Wiebké, 21244 Buchholz, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

US 59 93 789 A  
US 58 24 465 A  
US 51 91 121 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Kosmetische und dermatologische Lichtschutzformulierungen mit einem Gehalt an unsymmetrisch substituierten Triazinderivaten und Alkylnaphthalaten
- ⑤⑦ Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus
- (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, gewählt aus der Gruppe der unsymmetrisch substituierten Triazinderivate und
- (b) einem oder mehreren Dialkylnaphthalaten, welche sich durch die Strukturformel



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen.

DE 100 08 894 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. In Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Wellenlänge haben die Strahlen verschiedene Wirkungen auf das Organ Haut: Die sogenannte UV-C-Strahlung mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist, wird von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert und hat daher keine physiologische Bedeutung. Dagegen verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UV-B-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen. Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutz gegen UV-B-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich beispielsweise um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoesäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons, des 2-Phenylbenzimidazols sowie des s-Triazins handelt.

Man hat lange Zeit fälschlicherweise angenommen, daß die langweilige UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 320 nm und 400 nm nur eine vernachlässigbare biologische Wirkung aufweist. Inzwischen ist allerdings durch zahlreiche Studien belegt, daß UV-A-Strahlung im Hinblick auf die Auslösung photodynamischer, speziell phototoxischer Reaktionen und chronischer Veränderungen der Haut weitaus gefährlicher als UV-B-So ist es u. a. erwiesen, daß selbst die UV-A-Strahlung unter ganz normalen Alltagsbedingungen ausreicht, um innerhalb kurzer Zeit die Collagen- und Elastinfasern zu schädigen, die für die Struktur und Festigkeit der Haut von wesentlicher Bedeutung sind. Hierdurch kommt es zu chronischen lichtbedingten Hautveränderungen - die Haut "altert" vorzeitig. Zum klinischen Erscheinungsbild der durch Licht gealterten Haut gehören beispielsweise Falten und Fältchen sowie ein unregelmäßiges, zerfurchtes Relief. Ferner können die von lichtbedingter Hautalterung betroffenen Partien eine unregelmäßige Pigmentierung aufweisen. Auch die Bildung von braunen Flecken, Keratosen und sogar Karzinomen bzw. malignen Melanomen ist möglich. Eine durch die alltägliche UV-Belastung vorzeitig gealterte Haut zeichnet sich außerdem durch eine geringere Aktivität der Langerhanszellen und eine leichte, chronische Entzündung aus.

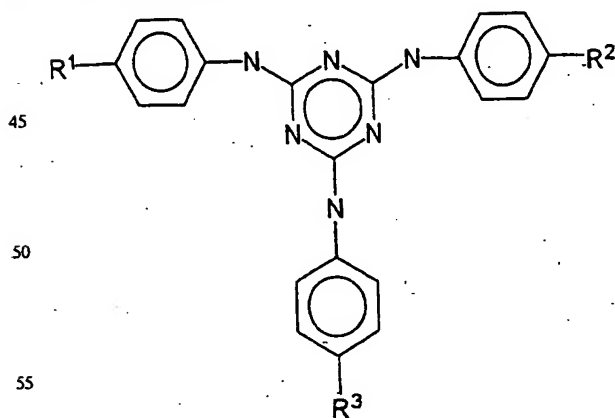
Etwa 90% der auf die Erde gelangenden ultravioletten Strahlung besteht aus UV-A-Strahlen. Während die UV-B-Strahlung in Abhängigkeit von zahlreichen Faktoren stark variiert (z. B. Jahres- und Tageszeit oder Breitengrad), bleibt die UV-A-Strahlung unabhängig von jahres- und tageszeitlichen oder geographischen Faktoren Tag für Tag relativ konstant. Gleichzeitig dringt der überwiegende Teil der UV-A-Strahlung in die lebende Epidermis ein, während etwa 70% der UV-B-Strahlen von der Hornschicht zurückgehalten werden.

Es ist daher von grundsätzlicher Wichtigkeit, daß kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen sowohl gegen UV-B- als auch gegen UV-A-Strahlung ausreichenden Schutz bieten.

Im allgemeinen ist das Lichtabsorptionsverhalten von Lichtschutzfiltersubstanzen sehr gut bekannt und dokumentiert, zumal in den meisten Industrieländern Positivlisten für den Einsatz solcher Substanzen existieren, welche recht strenge Maßstäbe an die Dokumentation anlegen.

Die Einsatzkonzentration bekannter Lichtschutzfiltersubstanzen ist allerdings häufig gerade in Kombination mit anderen als Festkörper vorliegenden Substanzen begrenzt. Es bereitet daher gewisse formulierungstechnische Schwierigkeiten, höhere Lichtschutzfaktoren bzw. UV-A-Schutzleistung zu erzielen.

Von verschiedenen Autoren wurden UV-Filtersubstanzen vorgestellt, welche das Strukturmotiv



aufweisen.

Hinsichtlich der  $C_3$ -Achse des Triazingrundkörpers dieser Verbindungen sind sowohl symmetrische Substitution wie auch unsymmetrische Substitution denkbar. In diesem Sinne symmetrisch substituierte s-Triazine weisen drei gleiche Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  auf, während unsymmetrisch substituierte s-Triazinderivate demzufolge unterschiedliche Substituenten aufweisen, wodurch die  $C_3$ -Symmetrie zerstört wird. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird als "unsymmetrisch" stets unsymmetrisch hinsichtlich der  $C_3$ -Achse des Triazingrundkörpers verstanden, es sei denn, etwas anderes wäre ausdrücklich erwähnt.

Unsymmetrisch substituierte Triazinderivate zeichnen sich an sich durch gute Lichtschutzwirkung aus. Ihr Hauptnachteil liegt allerdings darin, daß sie schlecht in üblichen Ölkomponenten löslich sind. In bekannten Lösungsmitteln lassen sich nur bis zu maximal 15 Gew.-% dieser Verbindungen lösen, was im Regelfall einer Konzentration von etwa 1 bis 1,5 Gew.-% gelöster (= aktiver) Filtersubstanz in der gesamten kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung

entspricht.

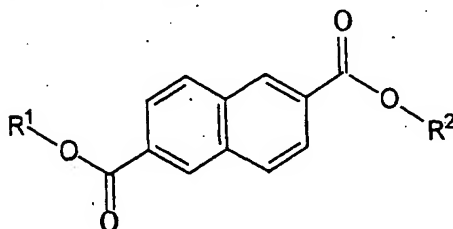
Ein Nachteil des Standes der Technik ist dementsprechend, daß mit diesen Filtersubstanzen in der Regel nur vergleichsweise niedrige Lichtschutzfaktoren erreicht werden konnten, da ihre Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in den Formulierungen zu gering ist, d. h. sie lassen sich nicht oder nur schwer in befriedigender Weise in solche Formulierungen einarbeiten.

Selbst wenn grundsätzlich auch bei begrenzter Löslichkeit ein gewisser UV-Schutz erreicht werden kann, tritt häufig ein anderes Problem auf, die Rekristallisation. Insbesondere schlecht lösliche Substanzen rekristallisieren vergleichsweise schnell, was durch Temperaturschwankungen oder andere Einflüsse hervorgerufen werden kann. Unkontrollierte Rekristallisation eines wesentlichen Zubereitungsbestandteiles wie eines UV-Filters hat aber äußerst nachteilige Einwirkungen auf die Eigenschaften der gegebenen Zubereitung und, nicht zuletzt, auf den angestrebten Lichtschutz.

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, auf einfache Weise zu Zubereitungen zu gelangen, welche sich durch einen erhöhten Gehalt an unsymmetrisch substituierte Triazinderivate und einen dementsprechend hohen Lichtschutzfaktor auszeichnen.

Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, daß lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus

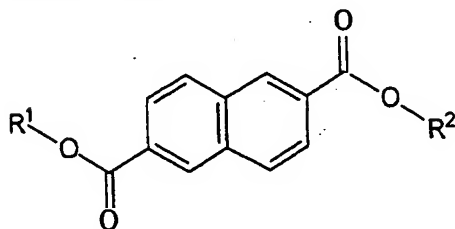
- (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, gewählt aus der Gruppe der unsymmetrisch substituierten Triazinderivate und
- (b) einem oder mehreren Dialkylnaphthalaten, welche sich durch die Strukturformel



worin R¹ und R² unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen

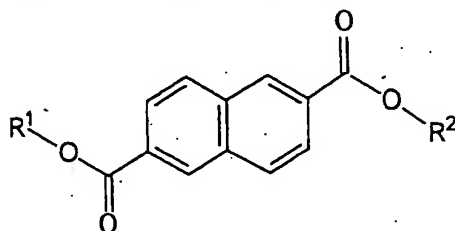
den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

Erfindungsgemäß ist insbesondere auch die Verwendung von einem oder mehreren Dialkylnaphthalaten, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, worin R¹ und R² unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, als Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Solubilisator oder Stabilisator für unsymmetrisch substituierte Triazinderivate.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von einem oder mehreren Dialkylnaphthalaten, welche sich durch die Strukturformel



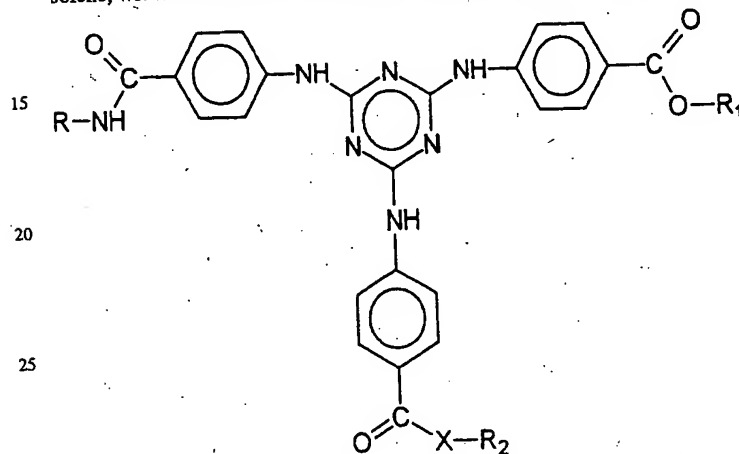
auszeichnen, worin R¹ und R² unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, zur Erzielung oder der Erhöhung der Löslichkeit unsymmetrisch substituierter Triazinderivate in

- (a) entweder einer isolierten Ölkomponente oder
- (b) in mindestens einer Ölphase eines dispersen Zwei- oder Mehrphasensystem, welches zusätzlich eine oder mehrere Wasserphasen enthalten kann.

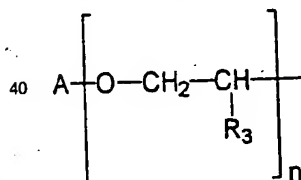
Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, die dispersen Zwei- oder Mehrphasensysteme, welche neben einer oder mehrerer Ölphasen zusätzlich eine oder mehrere Wasserphasen enthalten können, in Form kosmetischer oder dermatologischer Emulsionen – beispielsweise vom Typ W/O, O/W, W/O/W oder O/W/O – auszugestalten. Solche Emulsionen können vorzugsweise auch eine Mikroemulsion, eine Pickering-Emulsion oder eine sprühbare Emulsion sein. Es kann aber auch von Vorteil sein, wenn die erfindungsgemäßen Zubereitungen eine Lösung, eine Hydrodispersion, ein Aerosol, einen Schaum oder auch einen Stift darstellen.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dialkylnaphthalate, für die R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> verzweigte Alkylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen. Ganz besonders bevorzugt ist Diethylhexylnaphthalat.

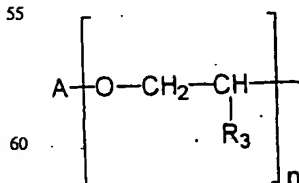
Vorteilhafte unsymmetrisch substituierte s-Triazinderivate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise solche, wie sie in der EP-A-570 838 beschrieben werden, deren chemische Struktur durch die generische Formel



wiedergegeben wird, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, darstellt, X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt, R<sub>1</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel

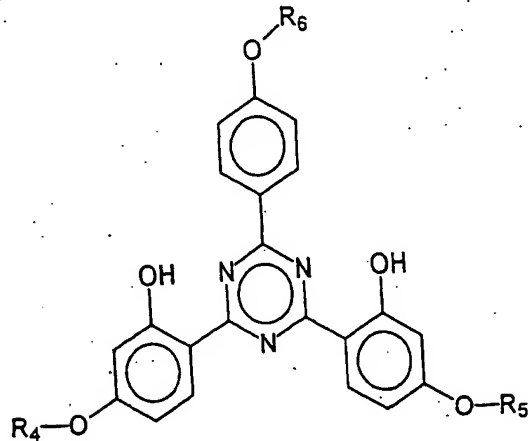


bedeutet, in welcher A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt, R<sub>2</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel

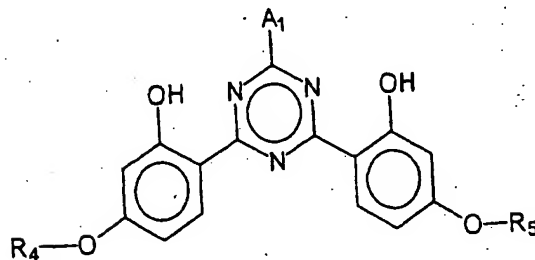


bedeutet, in welcher A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt, wenn X ein Sauerstoffatom darstellt. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische oder dermatologische Formu-

lierungen mit einem Gehalt an mindestens einem unsymmetrisch substituierten s-Triazin, welches aus der Gruppe der Substanzen gewählt, welche in der EP-A-775 698 beschrieben werden:

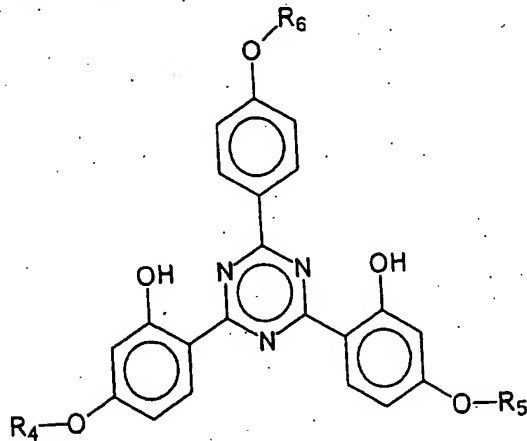


und/oder

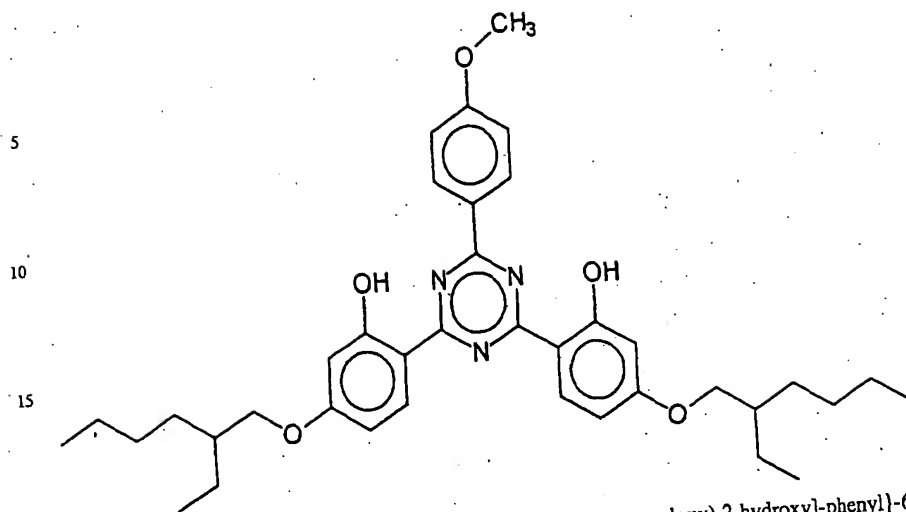


Alle in dieser Schrift erwähnten Bis-Resorcinyltriazine, seien sie durch generische oder durch konkrete Formeln offenbart, sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung. Ganz besonders vorteilhaft werden  $R_4$  und  $R_5$  aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen gewählt. Auch können die Alkylgruppen wiederum vorteilhaft mit Silyloxygruppen substituiert sein.

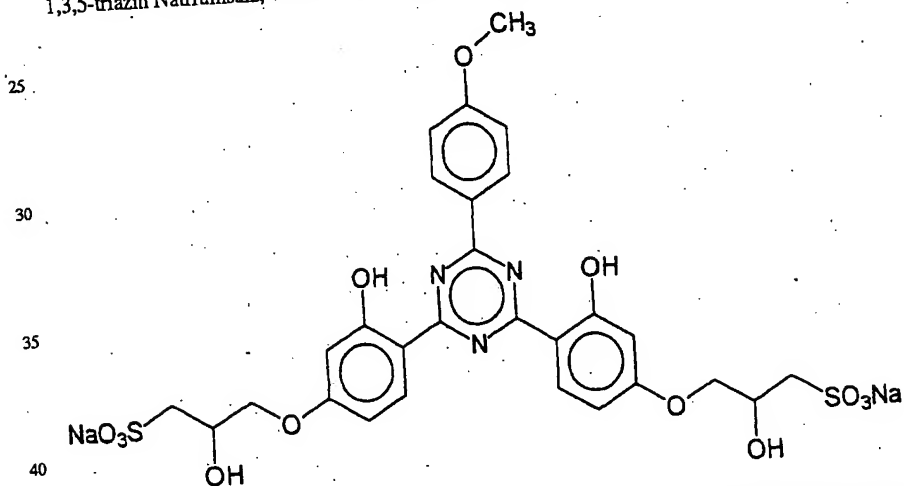
$A_1$  stellt vorteilhaft einen substituierten homo- oder heterocyclischen aromatischen Fünfring oder Sechsring dar. Ganz besonders vorteilhaft sind folgende Verbindungen:



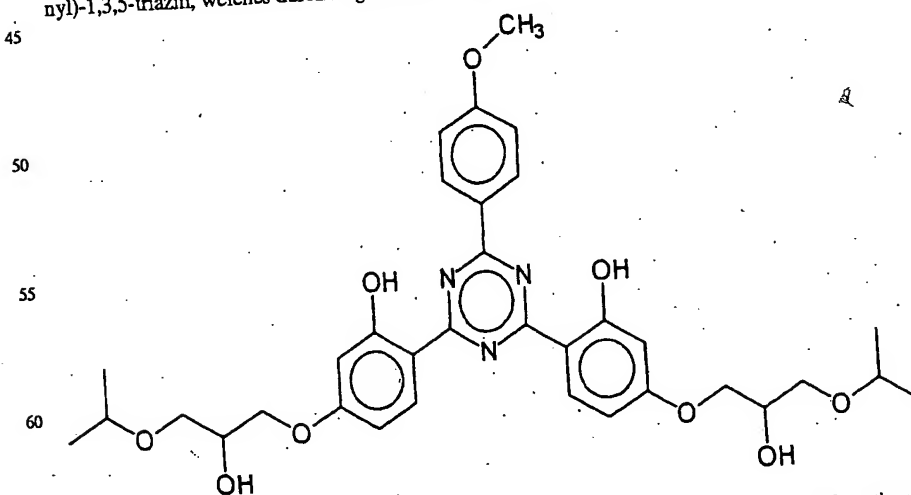
wobei  $R_6$  ein Wasserstoffatom oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, insbesondere das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Aniso Triazin), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich und durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:



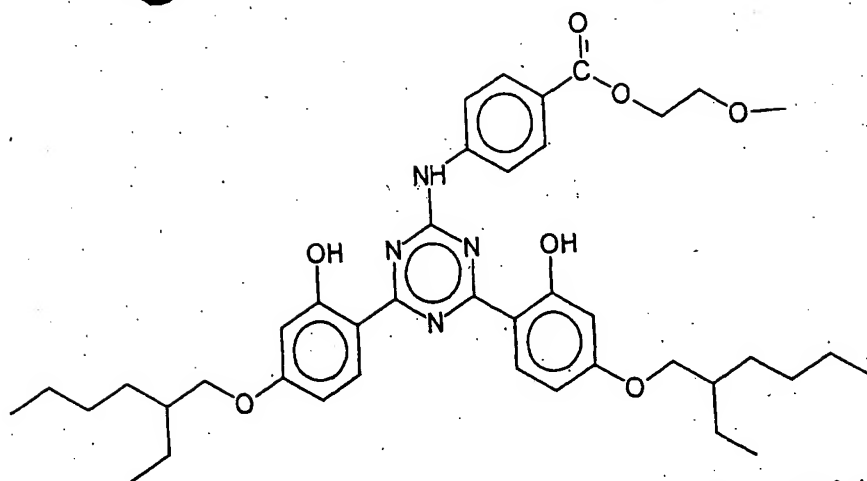
Ferner vorteilhaft ist das 2,4-Bis-[[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy]-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:



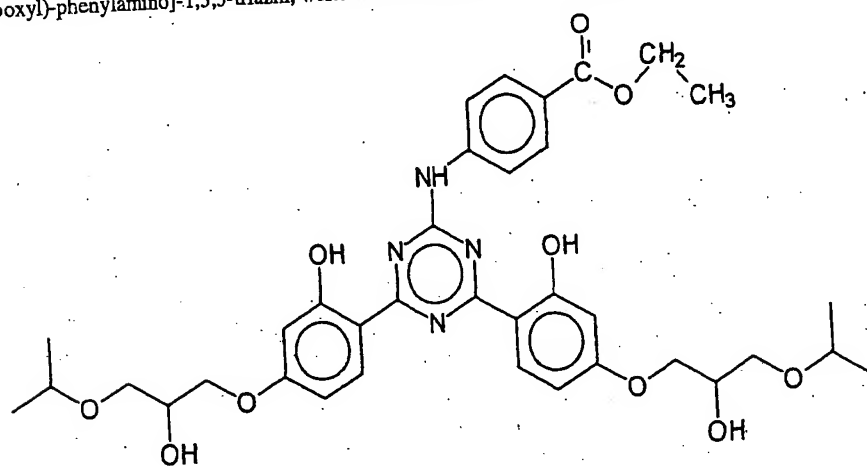
Ferner vorteilhaft ist das 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:



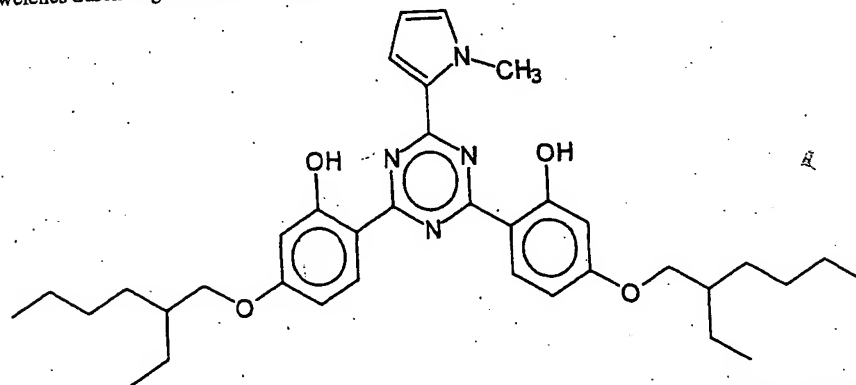
Ferner vorteilhaft ist das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:



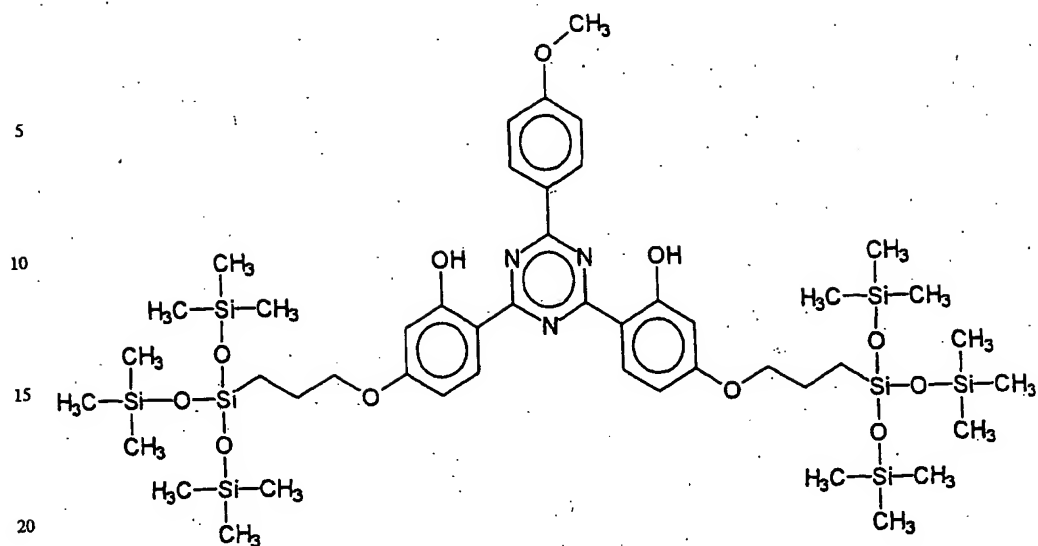
Ferner vorteilhaft ist das 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:



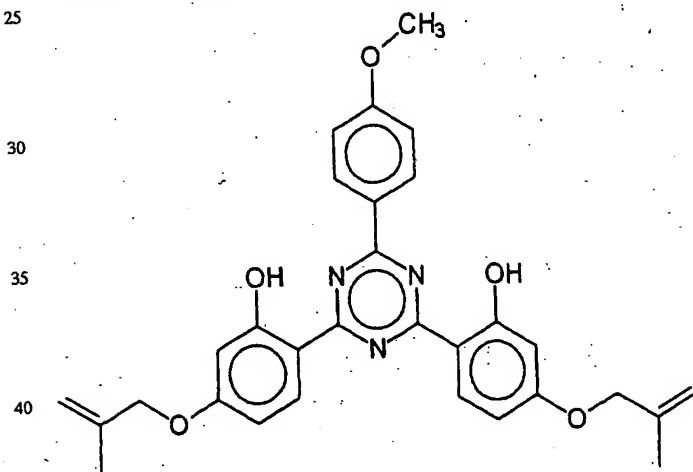
Ferner vorteilhaft ist das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:



Ferner vorteilhaft ist das 2,4-Bis-[[4-tris(trimethylsiloxy-silyl)propyloxy]-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:

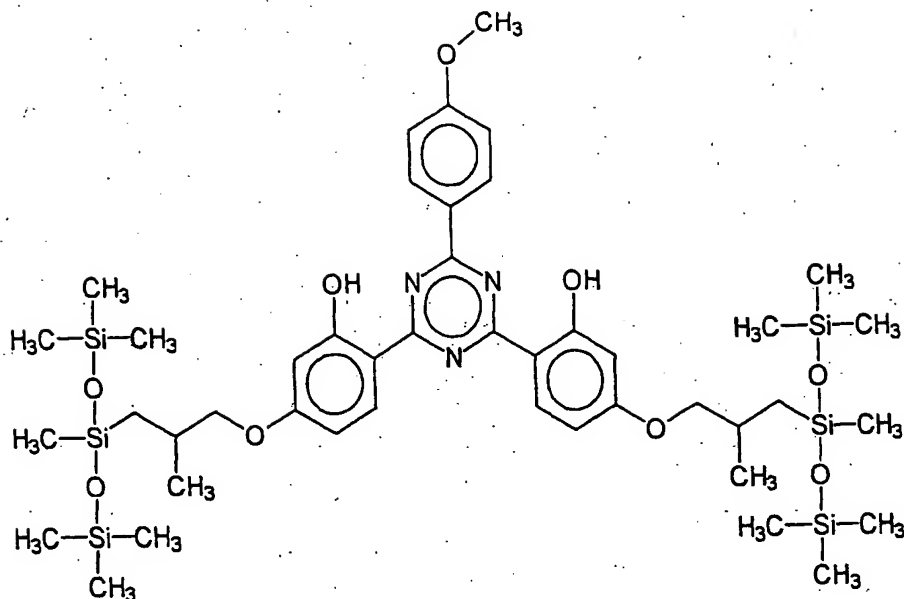


Ferner vorteilhaft ist das 2,4-Bis-[[4-(2-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:

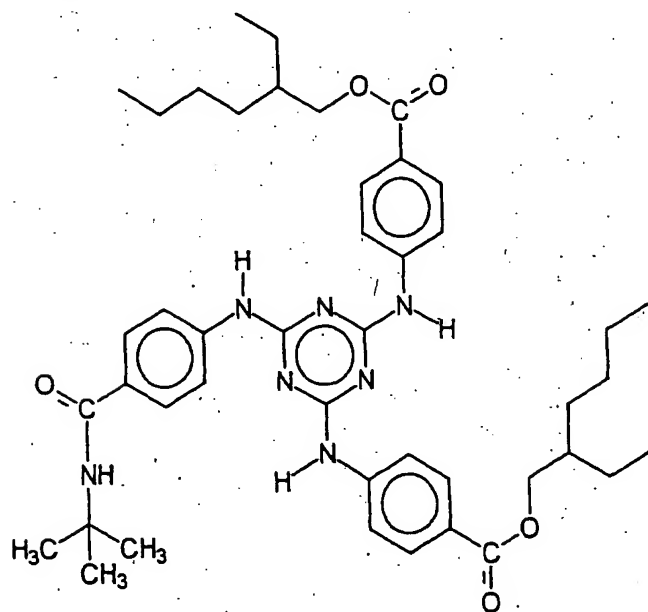


Ferner vorteilhaft ist das 2,4-Bis-[[4-(1,1,1,3,3,5,5'-Heptamethylsiloxy-2-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:





In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische oder dermatologische Formulierungen mit einem Gehalt eines asymmetrisch substituierten s-Triazins, dessen chemische Struktur durch die Formel



wiedergegeben wird, welche im Folgenden auch als Dioctylbutylamidotriazon (INCI: Dioctylbutylamidotriazone) bezeichnet wird und unter der Handelsbezeichnung UVASORB HEB bei Sigma 3 V erhältlich ist.

Das oder die erfindungsgemäßen unsymmetrisch substituierten s-Triazinderivate werden vorteilhaft in die Ölphase der kosmetischen oder dermatologischen Formulierungen eingearbeitet.

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren unsymmetrisch substituierten s-Triazinderivaten, insbesondere von Dioctylbutylamidotriazon, in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Lichtschutzformulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und dem kosmetischen oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, Pflege und Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen.

Zur Anwendung werden die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen gemäß der Erfindung können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdick-

kungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Besonders vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B.  $\mu$ mol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinonol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakarzensäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophanon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Ölphase der Formulierungen, welche die erfindungsgemäße Stoffkombination enthalten, wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der polaren Öle, beispielsweise aus der Gruppe der Lecithine und der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, wie z. B. Caprylic/Caprictriglycerid, Cocoglycerid, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Rizinusöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Distelöl, Nachtkerzenöl, Macadamianußöl und dergleichen mehr.

Weitere vorteilhafte polare Ölkomponenten können im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner gewählt werden aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen sowie aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Octylpalmitat, Octylcocoat, Octylisostearat, Octyldodecylmyristat, Cetearylisononanoat, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Stearylheptanoat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylrucat, Tridecylstearat, Tridecyltrimellitat, sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Dialkylether, vorteilhaft ist z. B. Dicapryllether.

Es ist ferner bevorzugt, das oder die Ölkomponenten aus der Gruppe Isoeicosan, Neopentylglykoldiheptanoat, Propylenglykoldicaprylatdicaprat, Caprylic/Capric/Diglycerilsuccinat, Butylenglykol Caprylat/Caprat, C<sub>12-13</sub>-Alkylactat, Di-C<sub>12-13</sub>-Alkyltartrat, Trisostearin, Dipentaerythrityl Hexacaprylat/Hexacaprat, Propylenglykolmonoisostearat, Tricaprylin, Dimethylisoborbid. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die Ölphase der erfindungsgemäßen Formulierungen einen Gehalt an C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat aufweist oder vollständig aus diesem besteht.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

Ferner kann die Ölphase ebenfalls vorteilhaft auch unpolare Öle enthalten, beispielsweise solche, welche gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, insbesondere Mineralöl, Vaseline (Petrolatum), Paraffinöl, Squalan und Squalen, Polyolefine, hydrogenierte Polyisobutene und Isohexadecan. Unter den Polyolefinen sind Polydecene die bevorzugten Substanzen.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Cyclydimethicon, Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Erfindungsgemäß vorteilhaft sind ferner z. B. natürliche Wachse tierischen und pflanzlichen Ursprungs, wie beispielsweise Bienenwachs, Chinawachs, Hummelwachs und andere Insektenwachse sowie Sheabutter.

Die Wasserphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann vorteilhaft übliche kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie beispielsweise Alkohole, insbesondere solche niedriger C-Zahl, vorzugsweise Ethanol und/oder Isopropanol, Diöle

oder in Kombination. Auch Moisturizer können bevorzugt verwendet werden.

Als Moisturizer werden Stoffe oder Stoffgemische bezeichnet, die auf die Haut aufgetragen werden, um die Eigenschaft verleihen, nach dem Auftragen bzw. Verteilen auf der Hautoberfläche die Feuchtigkeitsabgabe zu reduzieren und/oder die Hydratation der Hornschicht (auch transepidermal water loss (TEWL) genannt) zu reduzieren und/oder die Hydratation der Hornschicht positiv zu beeinflussen.

Vorteilhafte Moisturizer im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch Gemische aus einer oder mehreren organischen Säuren, wie z. B. Milchsäure, Salicylsäure und Harnstoff. Ferner ist es insbesondere von Vorteil, polymere Moisturizer aus der Gruppe der wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren und/oder mit Hilfe von Wasser geliebaren Polysaccharide zu verwenden. Insbesondere vorteilhaft sind beispielsweise Hyaluronsäure, Chitosan und/oder ein fucosereiches Polysaccharid, welches in den Chemical Abstracts unter der Registraturnummer 178463-23-5 abgelegt und z. B. unter der Bezeichnung Fucogel® 1000 von der Gesellschaft SOLABIA S. A. erhältlich ist.

Entsprechend ihrem Aufbau können kosmetische oder speziell für die vorliegenden Erfindung, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch, Tages- oder Nachtcreme usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlag für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die auf Basis von erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz enthalten. Solche Formulierungen können, obwohl gleich nicht notwendig, gegebenenfalls auch ein oder mehrere anorganische Pigmente als UV-Filtersubstanzen enthalten. Die Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Substanzen.

Bevorzugt sind anorganische Pigmente auf Basis von Titan- und Zinkverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans ( $\text{TiO}_2$ ), Zinks ( $\text{ZnO}$ ), Eisens (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Zinkchroms ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ), Zinknickels ( $\text{ZnNi}_2\text{O}_4$ ), Zinkcobalts ( $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ), Zinkmangans ( $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ), Zinksiliciums ( $\text{ZnSi}_2\text{O}_4$ ), Zinkaluminiums ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), Zinkceres ( $\text{ZnCe}_2\text{O}_4$ ), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden.

Es ist auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z. B. in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingesetzt.

Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien eine, gewöhnlich wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar.

Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen, die in der Lage sind, UV-Strahlung zu absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 15,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UV-B-Filter sind z. B.:

- lamino)benzoesäureamylester, 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium

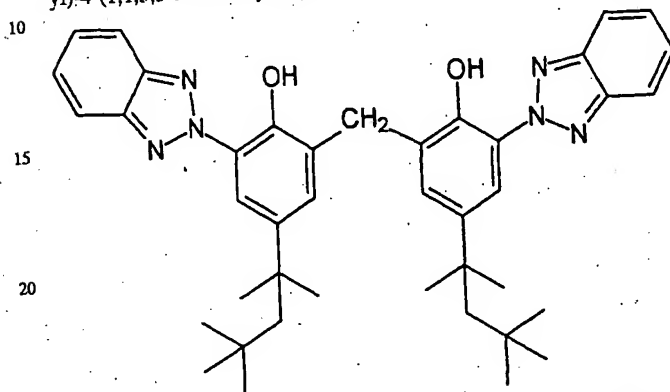
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfon  
und ihre Salze;

- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencampfers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-borylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-borylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UV-B-Filter, die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

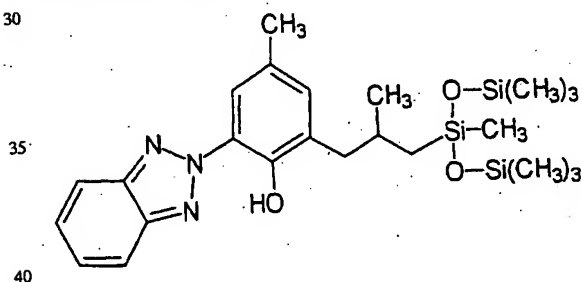
Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d. h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

Ein vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylenbis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches durch die chemische Strukturformel



gekennzeichnet ist und unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

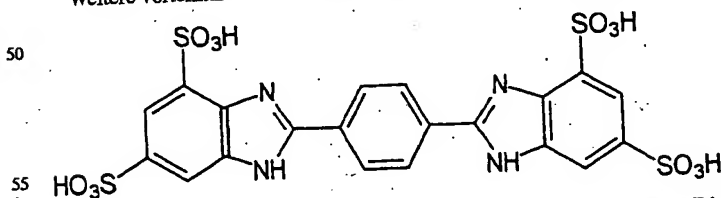
Vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches durch die chemische Strukturformel



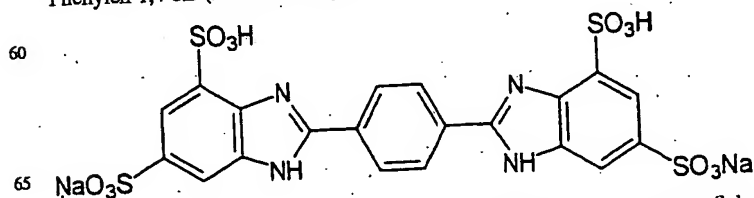
gekennzeichnet ist.

Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Zubereitungen UV-A-Filter zu verwenden, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion.

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3',5,5'-tetrasulfonsäure:

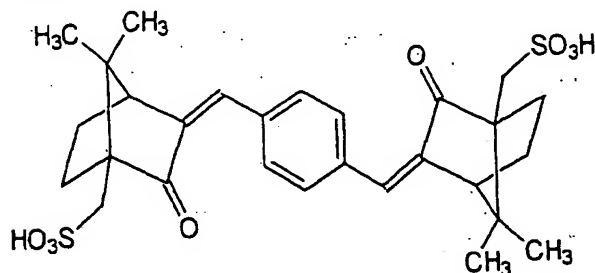


und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3',5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz:



sowie das 1,4-Di(2-oxo-10-sulfo-3-borylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als

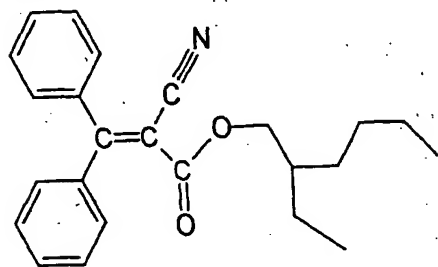
Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:



Auch Zubereitungen, die UV-A-Filter enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UV-B-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Ferner kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, erfindungsgemäß weitere UV-A- und/oder UV-B-Filter in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen einzuarbeiten, beispielsweise bestimmte Salicylsäurederivate wie 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2-Ethylhexylsalicylat (= Octylsalicylat), Homomenthylsalicylat.

Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul® N 539 erhältlich ist und sich durch folgende Struktur auszeichnet:



Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

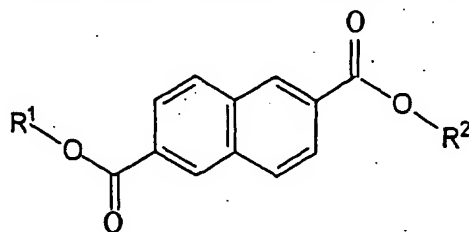
Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
	OW 1	OW 2	W/O 1	W/O 2	W/O 3
5 Stearinsäure	1,50	-	-	-	-
Glycerinmonostearat	3,00	-	-	-	-
10 Sorbitanstearat	-	3,00	-	-	-
Polyglyceryl-3-methylglucose Distearat	-	1,50	-	-	-
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat	-	-	5,00	-	-
15 Cetyl Dimethicon Copolyol	-	-	-	-	5,00
PEG-30 Dipolyhydroxystearat	-	-	-	4,00	-
Dimethicon	2,00	-	2,00	-	5,00
20 Phenyltrimethicon	2,00	-	-	5,00	3,00
Vitamin E-Acetat	0,50	0,50	-	0,50	-
25 Dioctylbutamidotriazon	3,00	-	3,00	-	5,00
Aniso Triazin	-	3,00	2,00	5,00	2,00
Aerosil R972 ®	-	-	-	0,50	-
30 Hallbrite TQ ®	6,00	8,00	5,00	4,00	7,00
Konservierung	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Glycerin	3,00	10,00	5,00	10,00	5,00
35 MgSO <sub>4</sub>	-	-	1,00	1,00	-
NaCl	-	-	-	-	1,00
Xanthan Gummi	0,30	-	-	-	-
40 Pemulen TR1 ®	-	0,10	-	-	-
Natronlauge 45%	0,50	1,20	-	-	1,30
45 Wasser	ad 100,00	ad 100,00	ad 100,00	ad 100,00	ad 100,00

	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
	Hydrodispersion	W/O-Pickeringemulsion	Spray	Spray
Glycerinmonostearat	-	-	4,00	-
Glycerinmonostearat SE	-	-	-	4,50
Cetareth-20	-	-	-	1,00
Cetareth-12	-	-	1,50	-
Dimethicon	-	-	-	2,00
Phenyltrimethicon	-	5,00	-	-
Vitamin E-Acetat	-	0,50	-	-
Diocetylbutamidotriazon	2,00	5,00	-	2,00
Aniso Triazin	2,00	5,00	2,00	-
Eusolex T2000 ®	-	4,00	-	-
Aerosil R972 ®	-	1,00	-	-
Hallbrite TQ ®	8,00	4,00	5,00	6,00
Konservierung	0,50	0,50	0,50	0,50
Glycerin	-	3,00	10,00	5,00
Xanthan Gummi	0,50	-	-	-
Pemulen TR1 ®	0,30	-	-	-
Natronlauge 45%	0,30	-	0,40	-
Wasser	ad 100,00	ad 100,00	ad 100,00	ad 100,00

#### Patentansprüche

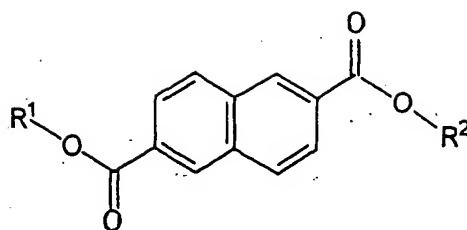
1. Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus
  - (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, gewählt aus der Gruppe der unsymmetrisch substituierten Triazin-derivate und
  - (b) einem oder mehreren Dialkyl-naphthalaten, welche sich durch die Strukturformel



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen.

2. Lichtschutzwirksame kosmetische oder dermatologische Formulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Wirkstoffkombinationen aus

- (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, gewählt aus der Gruppe der unsymmetrisch substituierten Triazin-derivate und
- (b) einem oder mehreren Dialkyl-naphthalaten, welche sich durch die Strukturformel



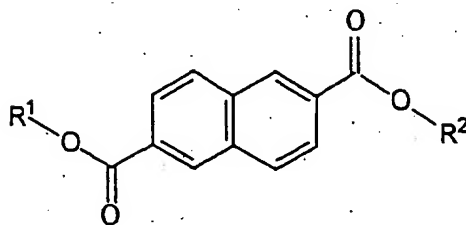
worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, enthält.

3. Wirkstoffkombination nach Anspruch 1 oder Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Dialkyl-naphthalat Diethylhexyl-naphthalat gewählt wird.

4. Wirkstoffkombination nach Anspruch 1 oder Zubereitung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die unsymmetrisch substituierten Triazinderivate gewählt werden aus der Gruppe:

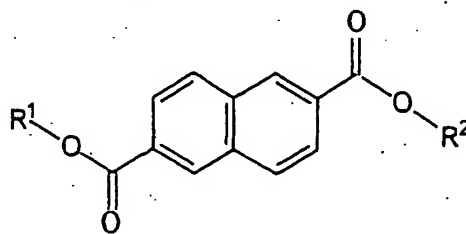
- 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy]-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz,
- 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(2-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3',5',5'-Heptamethylsiloxy-2-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und
- Dioctylbutylamidotriazon

5. Verwendung von einem oder mehreren Dialkyl-naphthalaten, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, als Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Solubilisator oder Stabilisator für unsymmetrisch substituierte Triazinderivate.

6. Verwendung von einem oder mehreren Dialkyl-naphthalaten, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, zur Erzielung oder der Erhöhung der Löslichkeit unsymmetrisch substituierter Triazinderivate in

- (a) entweder einer isolierten Ölkomponente oder
- (b) in mindestens einer Ölphase eines dispersen Zwei- oder Mehrphasensystem, welches zusätzlich eine oder mehrere Wasserphasen enthalten kann.